

На правах рукописи

НИКОЛАЕВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ  
МЕТАЛЛОВ 6 И 10 ГРУППЫ С  
ДИАЛКИЛФОСФИТАМИ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2008

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А. М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор  
Черкасов Рафаэль Асхатович

Научный консультант:

кандидат химических наук, доцент  
Курамшин Аркадий Искандерович

Официальные оппоненты

доктор химических наук, в. н. с.  
Катаев Владимир Евгеньевич

кандидат химических наук, доцент  
Стойков Иван Иванович

Ведущая организация

Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 25 сентября 2008 года в 14 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " августа 2008 года.

Учёный секретарь

Диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

М. А. Казымова

## ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие ознаменовано возросшим интересом исследователей к изучению возможности использования гомогенного металлокомплексного катализа для генерации связей фосфор–углерод. В литературе описываются примеры одностадийного гидрофосфорилирования и гидрофосфинирования непредельных соединений, обычно инертных к действию Р-нуклеофилов в классических условиях реакций Пудовика и Арбузова. Обнаруженные каталитические методы синтеза фосфорорганических соединений отвечают требованиям «зеленой химии» – повышают атомную экономию и атомную эффективность синтезов целевых фосфорорганических продуктов. Очевидно, что для разработки новых и модернизации имеющихся способов каталитического фосфорилирования непредельных субстратов необходимо изучение механизмов реакций, лежащих в основе процессов взаимодействия фосфорилирующих агентов с субстратами в присутствии металлокомплексных катализаторов.

Данная работа посвящена теоретическому и экспериментальному изучению активных интермедиатов каталитического присоединения диалкилфосфитов к алкенам, тетрагалогенэтиленам и алкинам в присутствии гомокарбонильных комплексов нульвалентных металлов подгруппы хрома, комплексов палладия(II), (IV), а также соединений платины(II). Целью работы также является определение специфичности таких интермедиатов и изучение степени влияния среды на состав и строение образующихся продуктов.

**Актуальность исследования:** Разработка новых и оптимизация существующих систем генерации связи Р–С с помощью гомогенного металлокомплексного катализа требует понимания механизма каталитического цикла, приводящего к образованию целевых продуктов. К сожалению в настоящее время поиск новых каталитических процессов, приводящих к присоединению диалкилфосфитов к С=С связям, инертным в условиях классической фосфорорганической химии, как правило осуществляется методом скрининга каталитической активности металлокомплексов, изучению механизма этих реакций практически не уделялось достаточного внимания. В связи с этим изучение продуктов взаимодействия диалкилфосфитов с металлокомплексами – потенциальными катализаторами неклассической реакции Пудовика представляется **актуальным**.

**В качестве объектов исследования** выбраны гомолигандные гексакарбонильные и смешанные триазиановокарбонильные комплексы металлов группы хрома в нулевой степени окисления, а также ряд комплексов палладия(II), (IV) и платины(II).

**Цель настоящей работы** – теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия металлокомплексов с диалкилфосфосфористыми кислотами, выяснение закономерностей протекания этих реакций, определение структуры образующихся продуктов, исследование каталитической активности полученных новых фосфаметаллорганических соединений в реакциях Пудовика и Арбузова, выяснение путей протекания каталитического фосфорилирования непредельных соединений, которое позволяет оптимизировать процессы фосфорилирования непредельных соединений различного типа.

### **Научная новизна и теоретическая значимость.**

Осуществлено теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия гексакарбонилметаллов(0) группы хрома с диалкилфосфитами. Для хрома, молибдена и вольфрама выгодными является как стабилизация металлоостовом ОН-таутомерной формы диалкилфосфита, так и процесс окислительного присоединения Р–Н связи диалкилфосфита к комплексу металла. Экспериментальное изучение данного взаимодействия показало, что строение продукта определяется средой, в которой протекает реакция: при проведении реакции без растворителя реализуется процесс окислительного присоединения Р–Н связи диалкилфосфита к комплексу металла, взаимодействие в бензоле позволяет получить продукт стабилизации металлоостовом ОН-таутомерной формы диалкилфосфита, а реакция в этиловом спирте приводит к фосфаметаллогидридной частице – продукту атаки фосфит-аниона на углерод одной из молекул монооксида углерода, координированной с атомом металла. Все полученные фосфаметаллорганические соединения обладают каталитической активностью в реакциях гидрофосфорилирования непредельных субстратов.

Замена в лигандном окружении металла трех молекул монооксида углерода на тридентатный хелатирующий лиганд 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазадициклогексан (триазиан) приводит к изменению реакционной способности комплексов. Так, для хрома и молибдена выгодным становится процесс окислительного присоединения Р–Н связи диалкилфосфита к комплексу металла, протекающий как через диссоциацию двух молекул монооксида углерода из координационной сферы металла, так и путем элиминирования одной молекулы монооксида углерода из координационной сферы металла и гаптотропной перегруппировки триазианового лиганда. Для комплекса вольфрама процесс окислительного присоединения Р–Н связи диалкилфосфита к комплексу металла, наоборот, невыгоден, а благоприятной является координация с металлоостовом диалкилфосфита в ОН-таутомерной форме. Наиболее выгодным оказался процесс стабилизации металлоостовом сразу двух молекул диалкилфосфита в ОН-таутомерной форме вне зависимости от пути протекания реакции – через диссоциацию двух молекул монооксида углерода из координационной сферы металла или посредством гаптотропной перегруппировки триазианового лиганда.

Теоретическое изучение взаимодействия цис-бис(пропионитрил)дихлоропалладия(II) с диэтилфосфитом показывает, что выгодными являются процесс координации диалкилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы и координация с металлом диалкилфосфита в ОН-таутомерной форме. В результате экспериментального изучения взаимодействия диалкилфосфита с рядом комплексов Pd(II) и Pd(IV) установлено, что возможна реализация обоих путей, строение продукта зависит от эффективного положительного заряда на атоме палладия - по мере его увеличения растет доля продукта координации диалкилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы.

По результатам и теоретических, и экспериментальных исследований единственно выгодным путем протекания реакции между комплексами платины(II) и диалкилфосфитами является процесс окислительного присоединения Р–Н связи

диалкилфосфита к комплексу металла, сопровождающийся последующим быстрым элиминированием галогенводорода.

Установлена каталитическая активности всех полученных комплексов палладия и платины в реакции фосфорилирования циклогексена, однако согласно нашим результатам препаративное использование катализаторов гидрофосфорилирования алкенов сдерживается их невысокой активностью.

### **Практическая значимость работы.**

Результаты проведенного исследования позволяют предсказать как строение продуктов взаимодействия комплексов металлов 6 и 10 группы с диалкилфосфитами, а также заранее оценить каталитическую активность продукта такого взаимодействия, что может являться ценным подспорьем для дизайна новых каталитических процессов присоединения диалкилфосфористых кислот к кратным связям олефинов и алкинов, неактивированных электроноакцепторными заместителями.

### **Объем и структура работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, результатов и выводов работы, списка цитируемой литературы. Основной текст диссертации изложен на 143 страницах машинописного текста компьютерной верстки, содержит 24 схемы, 7 таблиц, приводятся приложения. Библиографический список диссертации содержит 99 ссылок. В первой главе представлен краткий обзор классических методов получения фосфорорганических соединений, а также описано применение металлоорганических соединений в получении фосфорорганических веществ, рассмотрены существующие на данный момент представления о предполагаемых механизмах и интермедиатах каталитического фосфорилирования непредельных соединений. Во второй главе приведены основные результаты экспериментальных и теоретических исследований, проведенных автором, и их обсуждение. Далее следуют основные результаты и выводы диссертации. В третьей главе (экспериментальная часть) представлены методики синтеза полученных в работе соединений и описание проведенных экспериментов.

Работа выполнена в отделе химии элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина и является частью исследований по основным научным направлениям химического факультета «Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений». Работа проведена в соответствии с госбюджетными темами МОиН РФ «Теоретическое и экспериментальное исследование взаимосвязи структуры и реакционной способности органических соединений фосфора различной координации, а также производных других непреходных элементов, и разработка на его основе эффективных методов синтеза новых типов веществ» (рег. № 01200106137) и «Новое поколение биоактивных комплексообразующих, экстракционных, ионофорных, мембранно-транспортных и других практически полезных веществ на основе полифункциональных соединений фосфора: синтетический, структурный и механизистический аспекты» (рег. № 01200609690), планов Научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века» Российско-американской программы

CRDF и МОиН РФ (грант № REC-007), грантов МОиН РФ «Университеты России – фундаментальные исследования» (05.01.081 и 05.01.007), АН РТ (03-12).

По теме диссертации опубликована 1 статья в Журнале органической химии, 2 статьи в журнале Mendeleev Communications и тезисы 36 докладов на научных конференциях различных уровней, две статьи приняты к печати в Журнале органической химии (рег. № 92/07).

#### **Апробация работы.**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: II, IV, V, VI, VII Научные конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета. «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2001, 2004, 2005, 2006, 2007 г.г.); 13 Международная конференция по химии соединений фосфора (ICSPC-XIII) и 4 Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ISPM-IV). (Санкт-Петербург, 2002 г.); V Научная школа-конференция молодых ученых по органической химии (Екатеринбург, 2002 г.); Третья молодежная школа-конференция по органическому синтезу «Органический синтез в новом веке» (YSCOS – 3) (Санкт-Петербург, 2002 г.); Международная конференция «Новые подходы в координационной и металлорганической химии. Взгляд из 21-ого века» (Нижний Новгород, 2002 г.); I-ая Международная конференция «Высокоорганизованные каталитические системы» (Черноголовка, 2002 г.); Международный симпозиум, посвященный памяти академика М.Е. Вольпина «Новые направления в металлоорганической и каталитической химии» (Москва, 2003 г.); XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (Казань, 2003 г.); XIV Менделеевский конкурс на лучшую научно-исследовательскую работу студентов-химиков (Иваново, 2004), Международная конференция, посвященная 50-тию образования института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова «Современные направления элементоорганической и полимерной химии» (Москва, 2004 г.); VII Молодежная научная школа-конференция по органической химии (Екатеринбург, 2004 г.); 16 Международная конференция по химии фосфора (ICPC 2004) (Бирмингем, 2004 г.); Итоговая конференция Республиканского конкурса научных работ среди студентов на соискание премии имени Н.И. Лобачевского (Казань, 2004, 2008 г.г.); 14 Международный симпозиум по гомогенному катализу (ISHC-14) (Мюнхен, 2004); VIII молодежная школа-конференция по органической химии (Казань, 2005 г.); XIV Международная конференция по химии соединений фосфора (ICSPC–XIV) (Казань, 2005 г.); 4 Международная конференция молодых ученых по органической химии (Санкт-Петербург, 2005 г.); Международная конференция «От молекул к материалам» (IV Разуваевские чтения) (Нижний Новгород, 2005 г.); 1 Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (Москва, 2006 г.) – устный доклад; Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006 г.); IX молодежная научная школа-конференция по органической химии (Москва, 2006); XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007» (Москва, 2007); XVIII Менделеевский съезд по

общей и прикладной химии. (Москва, 2007 г.); XV Международная конференция по химии соединений фосфора (ICSPC-XV) (Санкт-Петербург, 2008 г.) – устный доклад; 38 международная конференция по координационной химии (Иерусалим, 2008).

Автор выражает благодарность студентам Химического Института им. А.М.Бутлерова КГУ А.Н. Хамматуллину, М.В. Пак (Бублик) и научным руководителям: профессору д.х.н. Р.А. Черкасову и доценту к.х.н. А.И. Курамшину, за помощь в выполнении работы.

### Основное содержание работы.

В качестве отправной точки исследования нами было выбрано квантово-химическое изучение взаимодействия диметилфосфита и этилена с гомолигандными гексакарбонилметаллами подгруппы хрома. Мы рассмотрели четыре возможных механизма участия комплекса металла в процессе гидрофосфорилирования алкенов: 1)  $\pi$ -комплексобразование субстрата с металлоцентром, приводящее к понижению электронной плотности на кратной связи непредельного субстрата и облегчению нуклеофильной атаки по кратной связи; 2) окислительное присоединение связи C–H алкена к металлоцентру с последующим замещением атома металла на атом фосфора; 3) стабилизация металлоцентром ОН-таутомерной формы диалкилфосфористой кислоты, присоединение к кратной связи ОН-кислотной формы диалкилфосфита с последующим протеканием фосфит-фосфонатной перегруппировки; 4) окислительное присоединение связи Р–Н диалкилфосфита к металлоцентру с последующим внедрением кратной связи алкена по связи Р–Н.

Для оценки предпочтительности того или иного способа перехода гексакарбонилхрома(0) -молибдена(0) и -вольфрама(0) в активную частицу, ответственную за осуществление каталитического гидрофосфорилирования алкена, нами рассчитаны энтальпии модельных реакций (1) – (4). Для расчета структурных и энергетических параметров на уровне теории Хартри-Фока был выбран базис ECP (SBK), в котором электроны внутренних оболочек описываются модельным потенциалом Стивенса-Баша-Краусса. Для водорода использовался базис 6-31G, для валентных оболочек тяжелых ядер – квадро- и три-zeta базисные наборы для s, p и d оболочек соответственно. Для тяжелых металлов использовалась d-поляризующая функция. В этом базисе была выполнена полная геометрическая оптимизация исходных комплексов и продуктов их превращения.

Для реакций окислительного присоединения (2) и (4) оптимизировались структуры продуктов транс-присоединения, как наиболее вероятные. Результаты теоретического исследования реакций (1) – (4) приведены в **таблице 1**.

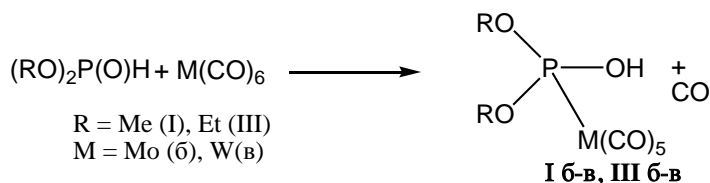
**Таблица 1.** Теоретически рассчитанные методом RHF/SBK энтальпии реакций гомолигандных карбонильных комплексов металлов подгруппы хрома с участниками каталитической реакции гидрофосфорилирования алкенов.

Металл	$\Delta H_{\text{реакции}}$ , кДж/моль		
	Cr	Mo	W

Реакция (1)	-80.2	-57.5	-4.6
Реакция (2)	+142.8	+105.4	+170.5
Реакция (3)	-120.1	-62.6	-22.3
Реакция (4)	-34.9	-26.5	-17.6

В целях проверки корректности разработанных теоретических моделей мы изучили взаимодействие диалкилфосфитов с гексакарбонильными комплексами молибдена(0) и вольфрама(0). В природной изотопной смеси этих элементов присутствуют магнитоактивные изотопы, взаимодействие которых с ядрами фосфора или водорода позволяет судить о структуре продуктов по значению констант спин-спинового взаимодействия фосфор-металл или водород-металл.

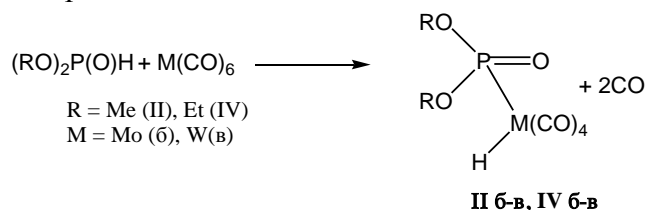
Для продукта реакции диэтилфосфита с гексакарбонилвольфрамом в 10 % растворе диалкилфосфита в бензоле (по объему) фиксируется сигнал с химическим сдвигом 156 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия фосфор-вольфрам 323 Гц (измерено по сателлитному расщеплению  $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$ ). Наблюдаемое значение константы спин-спинового взаимодействия согласуется со значениями КССВ фосфор-вольфрам первого порядка, приведёнными в литературе и свидетельствует о наличии ковалентной связи между атомами вольфрама и фосфора. В ИК спектре сконцентрированной реакционной смеси появляется интенсивная широкая полоса поглощения  $2600\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям связи (P)O–H. ПМР спектры реакционной смеси также указывают на наличие в продукте реакции гидроксильной группы – в ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдался синглетный уширенный сигнал с химическим сдвигом 4.20 м.д. Эти спектральные данные позволяют предположить, что в результате реакции диалкилфосфита с гексакарбонилметаллами образуются фосфаметаллоорганические соединения, содержащие в координационной сфере ОН-таутомерную форму диалкилфосфористой кислоты.



Иные результаты были получены при изучении взаимодействия гексакарбонилмолибдена(0) и -вольфрама(0) с диалкилфосфитами непосредственно в диалкилфосфите. ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры реакционных смесей, полученных при нагревании гексакарбонилметаллов(0) непосредственно в диалкилфосфитах, также указывают на образование ковалентной связи М–Р (КССВ 340-355 Гц и 220-260 Гц для производных вольфрама и молибдена соответственно). Однако в данном случае сигналы атома фосфора фиксируются не в слабых полях, они проявляются в области 20-10 м.д, незначительная величина химического сдвига, характерная, скорее, для атома фосфора в фосфонате, может свидетельствовать в пользу того, что в соединениях (II) и (IV) атом фосфора сохраняет пятивалентное четырехкоординированное состояние. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре реакционной смеси, содержащей продукт (IV в), зафиксирован сильнополюсный сигнал – 5.8 м.д. и КССВ 28 Гц (измерено по сателлитному расщеплению водород-вольфрам).



Отрицательное значение химического сдвига атома водорода в сочетании со значением расщепления сигнала, соответствующего КССВ водород–вольфрам первого порядка, позволяет характеризовать соединения (II) и (IV) как фосфагидридные производные молибдена и вольфрама, полученные непосредственным взаимодействием диалкилфосфита с гексакарбонилметаллом:



Мониторинг образования связи М–Н в реакционной смеси с помощью ИК-спектроскопии было затруднено тем, что поглощение в интервале наиболее вероятного проявления колебаний металлгидридного фрагмента ( $2500\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ ) перекрывалось гораздо более интенсивными колебаниями связи Р–Н диалкилфосфита, в среде которого осуществлялась реакция.

Вероятнее всего влияние концентрации диалкилфосфита на строение продукта его реакции с гексакарбонилметаллами(0) определяется термодинамическими факторами. Так, в соответствии с расчетами соединения (I а) и (III а) характеризуются умеренными значениями дипольных моментов (2.07 Д и 1.86 Д для соединений молибдена и вольфрама соответственно). В противоположность им величины моментов комплексов (II а) и (IV б) значительно выше (5.43 Д и 5.66 Д для (II а) и (IV б) соответственно). Очевидно, что чистый диалкилфосфит имеет большее значение константы диэлектрической проницаемости и лучше стабилизирует сильно полярные соединения, чем менее полярная диалкилфосфит-бензольная смесь. Таким образом, увеличение полярности среды при переходе от разбавленного бензолом диалкилфосфита к 100% диалкилфосфористой кислоте может, как стабилизировать конечный продукт внутримолекулярного переноса протона к атому переходного металла, так и облегчить гетеролитический процесс этого переноса. Гидроксифосфитные комплексы (I) и (III) в растворах, без выделения, реагируют с циклогексеном при нагревании; гидрометаллические комплексы (II) и (IV) взаимодействуют непосредственно при смешении циклогексена с раствором. Во всех случаях фосфорорганическими продуктами реакции являются циклогексил-О,О-диалкилфосфонаты, образование которых зафиксировано методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии.

На атоме углерода в гексакарбонилметаллах(0) подгруппы хрома локализован существенный эффективный положительный заряд, что предопределяет возможность атаки нуклеофила на карбонильный углеродный атом. Этот процесс приводит к образованию стабильных или метастабильных металлоорганических анионов, способных выступать в роли интермедиатов ряда каталитических реакций. Описаны реакции гексакарбонилметаллов(0) с О-, С- и N-нуклеофилами, однако реакционная способность этих комплексов в реакциях с Р-нуклеофилами не изучалась.

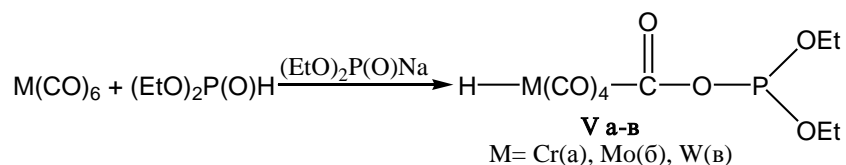
Нами изучена реакция гексакарбонилметаллов с Р-нуклеофилом – диэтилфосфитом натрия. Взаимодействие осуществляли кипячением эквимольной смеси

гексакарбонилметалла, диэтилфосфита натрия и двух-трехкратного избытка диэтилфосфористой кислоты в этаноле. Реакционные смеси изучались с помощью динамической ЯМР  $^{31}\text{P}$  и ИК-спектроскопии. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционных смесей, содержащих  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и  $\text{W}(\text{CO})_6$  наблюдается появление и постепенное увеличение интенсивности слабополюсных синглетных сигналов трехвалентного трехкоординированного атома фосфора с химическими сдвигами 112 м.д., 148 м.д. и 152 м.д. для комплексов хрома, молибдена и вольфрама соответственно. Расщепление сигналов атомов фосфора, обусловленное взаимодействием ядра  $^{31}\text{P}$  с магнитоактивными ядрами  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{183}\text{W}$ , не наблюдается, так что возможность координации трехвалентного фосфора с переходными металлами можно исключить. В соответствии с данными ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии за 2 часа кипячения реакционной смеси взаимодействие диалкилфосфита натрия с гексакарбонилмолибденом(0) протекает полностью, в то время как в реакционных смесях, содержащих производные хрома и вольфрама, наблюдаются остаточные сигналы диалкил-фосфита натрия.

В ИК-спектре реакционных смесей, полученных при взаимодействии диэтилфосфита с гексакарбонилмолибденом(0), наблюдается появление и увеличение интенсивности острой полосы  $1700\text{ см}^{-1}$ , приписанной нами колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирной группировки. Одновременно появляется и увеличивается малоинтенсивный сигнал  $2368\text{ см}^{-1}$ , отнесенный нами, в соответствии с литературными данными, к колебаниям связи  $\text{Mo}-\text{H}$ .

Изучение этой же реакционной смеси методом хромато-масс спектрометрии позволило зафиксировать в реакционной смеси соединение, молекулярный ион которого характеризуется значением  $m/z$  376, соответствующим молекулярной формуле  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_8\text{PMo}$ .

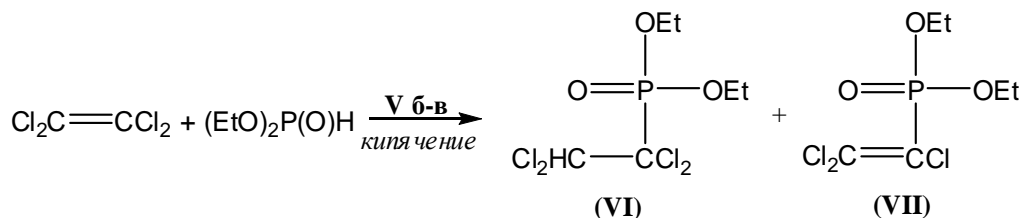
Результаты спектральных исследований наилучшим образом согласуются с предположением о возможности присоединения диалкилфосфит-аниона к электрофильному атому углерода одного из карбонильных лигандов с последующим образованием фосфитацилатных металлогидридов (**V а-в**); амбидентный фосфит-анион проявляет при этом свойства О-нуклеофила.



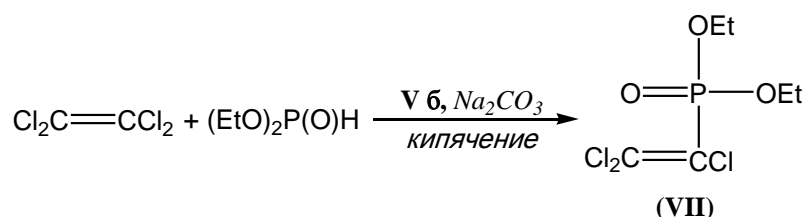
Описываемая реакция представляет собой первый пример взаимодействия фосфорсодержащего нуклеофила с карбонильным комплексом металла подгруппы хрома, в результате которого происходит не замещение карбонильных лигандов, а присоединение нуклеофила по электрофильному карбонильному атому углерода лиганда.

Полученные соединения обладают каталитической активностью в реакции гидрофосфорилирования алкенов и алкинов. Нагревание эквимольной смеси тетрахлорэтилена и диэтилфосфита, содержащей 10 мольных процентов гидрида (**V б**), при  $120^\circ\text{C}$  в течение 6 часов приводит по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  к полной конверсии диэтилфосфита и образованию О,О-диэтил-1,1,2,2-тетрахлорэтилфосфоната (**VI**) [ $\delta_{\text{P}} = 9.3$

м.д.(s),  $M^+$ :  $m/z$  =302 (78%), 304 (100%), 306 (49%)] и О,О-диэтил-1,2,2-трихлорвинилфосфоната (**VII**) [ $\delta_p$  = 5.7 м.д.(s),  $M^+$ :  $m/z$  =266 (100%), 268 (96%), 270 (31%)].



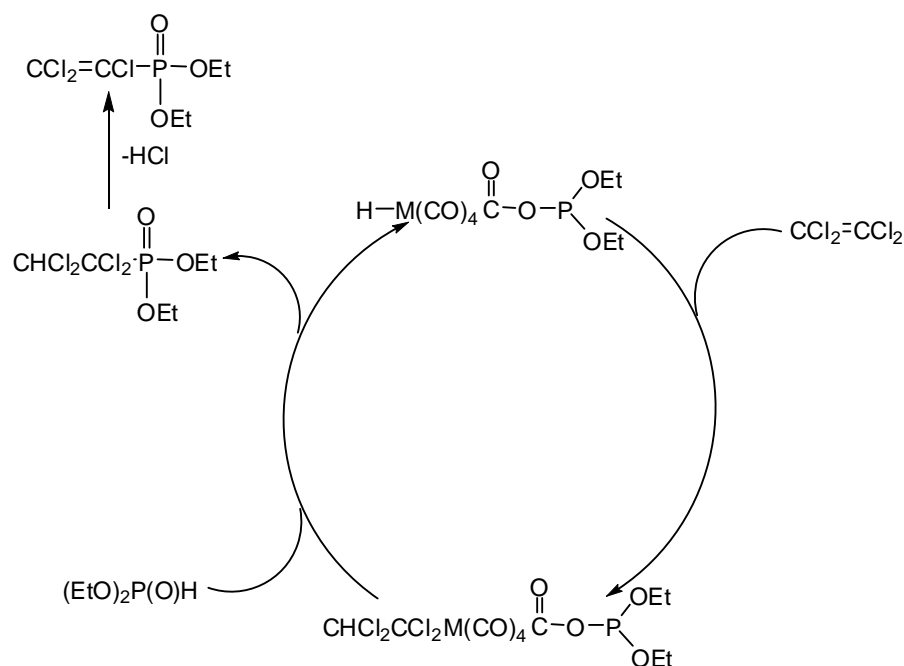
При проведении реакции в отсутствие добавок основного типа соотношение продуктов гидрофосфорилирования (**VI**) и дегалогенфосфорилирования тетрахлорэтилена (**VII**) составляет 2:1; та же реакция в присутствии карбоната натрия сопровождается образованием единственного продукта – винилфосфоната (**VII**).



Обработка смеси продуктов (**VI**) и (**VII**) карбонатом натрия также приводит к полной конверсии алкилфосфоната в винилфосфонат.

Несколько необычен тот факт, что в смеси не обнаруживаются продукты присоединения второй молекулы диалкилфосфита к кратной связи. Наиболее вероятным нам представляется следующее объяснение: первоначально происходит присоединение диалкилфосфита по двойной связи углерод-углерод с образованием О,О-диэтил-1,1,2,2-тетрагалогенэтилфосфоната, который со временем отщепляет молекулу галогеноводорода. Осуществление реакции без оснований препятствует дегидрохлорированию аддукта и позволяет зафиксировать его в реакционной смеси.

Каталитическая роль фосфаацилатных металлогидридов (**V а-в**) в образовании продукта присоединения заключается, по-видимому, в электрофильном присоединении фрагмента М–Н по кратной связи тетрахлорэтилена с последующим замещением металлсодержащего фрагмента фосфорильной группой. Протекающее с большей или меньшей полнотой, в зависимости от условий проведения реакции, дегидрохлорирование аддукта приводит к соответствующему продукту винильного замещения хлора Р-нуклеофилом (схема 1).

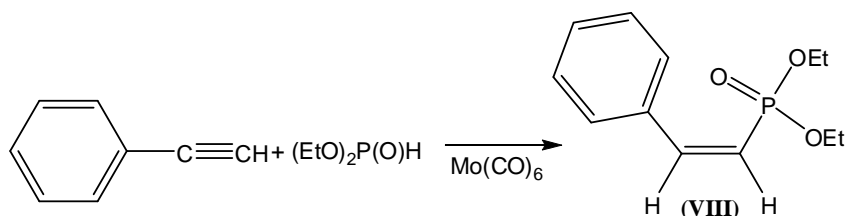


**Схема 1.** Предполагаемый механизм каталитического присоединения диалкилфосфита к тетрахлорэтилену.

Успешное фосфорилирование алкена с большим количеством электроноакцепторных заместителей, поставило перед нами вопрос: возможно ли, используя тот же катализатор, произвести присоединение фосфита к менее активированной двойной связи. В качестве модели такого соединения был выбран транс-1,2-дифенилэтилен (транс-стильбен). К сожалению, стильбен в описанных выше условиях не фосфорилируется. Для выяснения, какие именно факторы препятствуют фосфорилированию транс-стильбена, было изучено каталитическое гидрофосфорилирование непредельных соединений с менее объемными заместителями. В качестве субстратов были выбраны: стирол, *n*-хлорстирол и циклогексен. При нагревании смеси, содержащей эквимольные количества диэтилфосфита и стирола или *n*-хлорстирола в присутствии металлокомплексного катализатора (**V б**) в спиртовом растворе, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси наблюдаются множество сигналов, два наиболее интенсивных соответствуют продуктам присоединения диалкилфосфористой кислоты к олефину как в соответствии, так и против правила Марковникова. Гидрофосфорилирование проходит с суммарным выходом продуктов не менее 60%.

Подбор условий каталитического присоединения диалкилфосфитов к алкенам позволил нам распространить разработанный синтетический метод на процесс гидрофосфорилирования тройной связи углерод-углерод. Было изучено взаимодействие фенилацетилена и метилфенилацетилена с диэтилфосфитом в присутствии карбонильных комплексов молибдена(0).

Гидрофосфорилирование алкинов протекает при кипячении реакционной смеси, содержащей эквимольные количества ацетиленового углеводорода, диэтилфосфита и 10 мольных процента  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Присоединение диалкилфосфита протекает регио- и стереоспецифично с количественным образованием единственного фосфорорганического продукта – О,О-диэтил-(*Z*)-2-фенилвинилфосфоната (**VIII**).

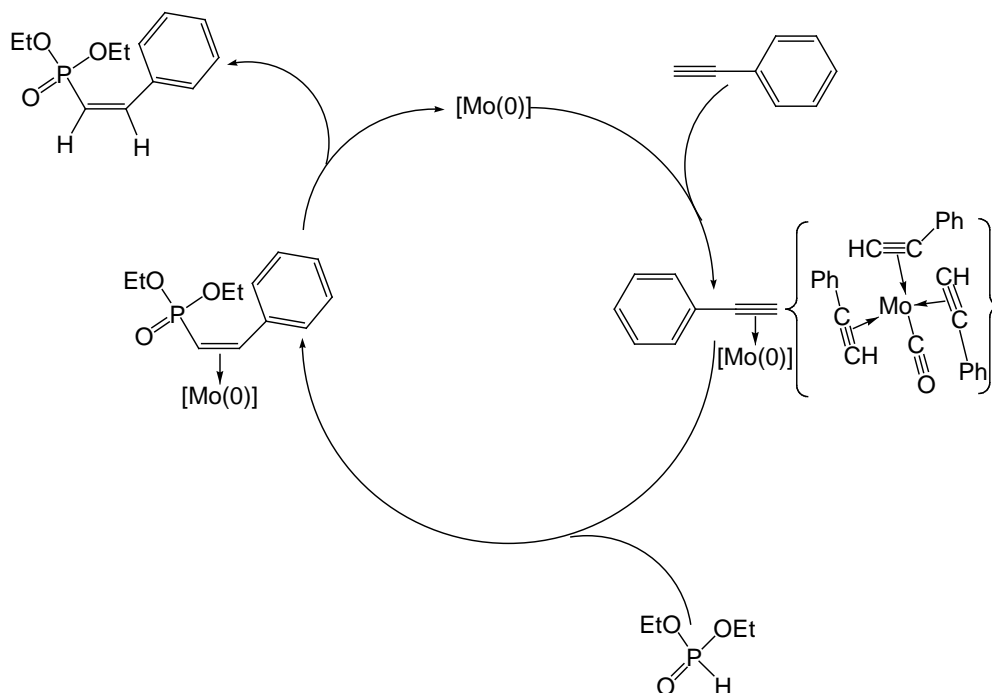


Состав и строение фосфоната (**VIII**) подтверждается данными масс-спектропии, элементного анализа, ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии. Для выяснения причин регио- и стереоспецифичности гидрофосфорилирования фенилацетилена было предпринято изучение строения каталитически активного интермедиата реакции присоединения. Методом дробной перекристаллизации из реакционной смеси выделен монокарбонилтри(фенилацетилен)молибден(0) (**IX**), структура которого подтверждена данными элементного анализа, ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Вероятнее всего, металлокомплекс (**IX**) является интермедиатом каталитического гидрофосфорилирования фенилацетилена и его возникновение обуславливает образование О,О-диэтил-(Z)-2-фенилвинилфосфоната.

Мы считаем, что координация фенилацетилена с молибденом(0) приводит к понижению электронной плотности на тройной связи, облегчая тем самым нуклеофильное присоединение гидрофосфорильного соединения. На первой стадии Р-нуклеофил атакует стерически менее загруженный терминальный атом углерода алкинового фрагмента. Помимо стерических, такое направление присоединения нуклеофильной частицы обусловлено и электронными факторами. Присоединившаяся электроноакцепторная фосфорильная группа, по-видимому, ослабляет связывание фенилвинилфосфоната с металлоцентром, способствуя его диссоциации из координационной сферы комплекса и координации с металлоцентром новой молекулы фенилацетилена. Стереоспецифичность присоединения фрагмента Р-Н обусловлена, скорее всего, эффектом координационного узла.

В пользу предложенного механизма каталитического цикла может говорить как региохимия реакции, так и отсутствие в реакционной смеси бисфосфонатов – продуктов присоединения диалкилфосфитов к винилфосфонату.



**Схема 2.** Предполагаемый механизм каталитического присоединения диалкилфосфита к фенилацетилену.

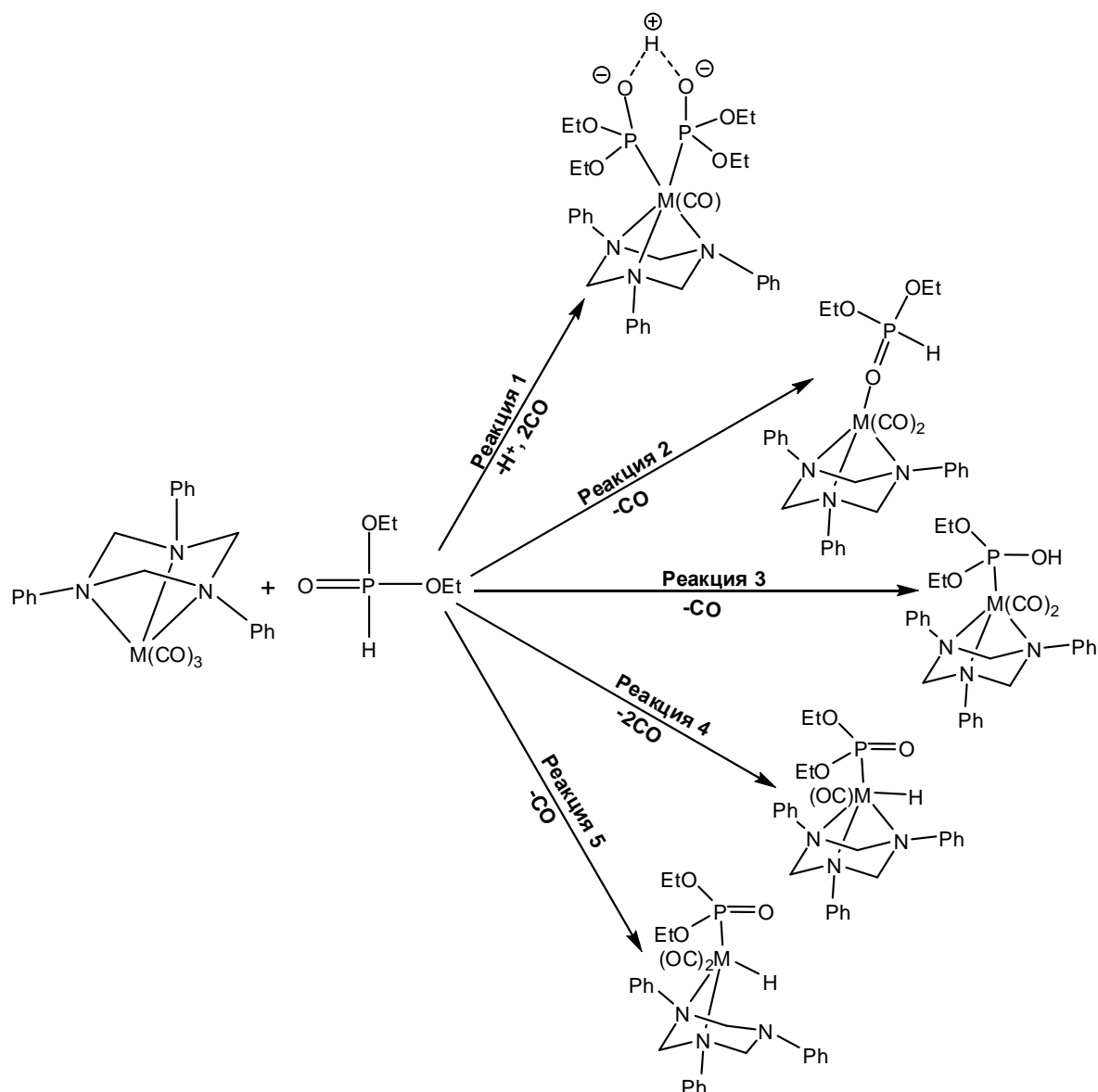
Неоднократно предпринимавшиеся попытки выделения соединений **(I) – (V)** из реакционной смеси отгонкой растворителя или осаждением продукта реакции, к сожалению, приводят к разрушению фосфаметаллоорганических частиц. Твердые продукты, выделенные из реакционной массы, в соответствии с данными ЯМР  $^{31}\text{P}$  не содержат фосфора, в их ИК спектрах присутствуют сложные системы плохо разрешенных полос поглощения в интервале  $1700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о присутствии в образце молекул монооксида углерода, по различному координированных с металлоцентром. Возможно, что невысокая стабильность соединений **(I) – (V)** вне растворов, в которых происходит их образование, связана с лабильностью фосфаметаллоорганических частиц, о которой можно судить, например, по существенному уширению сигналов атомов фосфора в ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрах этих соединений.

Мы предположили, что замена трех карбонильных лигандов на хелатирующий тридентатный 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазадициклогексан (триазиан), позволит стабилизировать продукт взаимодействия комплекса металла с диэтилфосфитом.

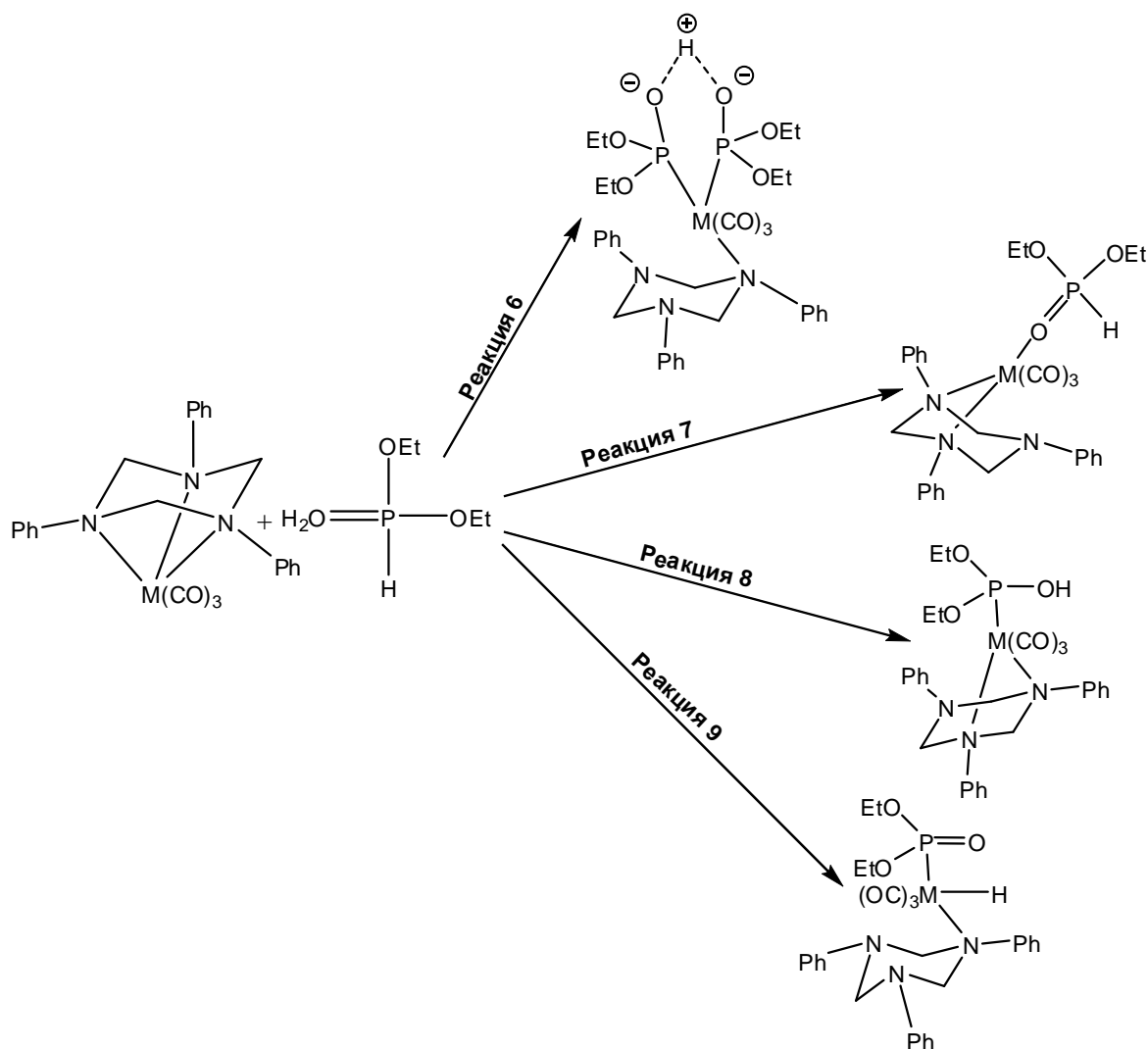
Взаимодействие трикарбонилтриазианового комплекса с диэтилфосфитом может протекать как за счет диссоциации одного или нескольких карбонильных лигандов (схема 3), так и за счет гаптотропной перегруппировки триазианового лиганда в координационной сфере, приводящей к изменению топологии связывания тридентатного лиганда с металлоцентром (схема 4).

С помощью квантовохимических расчетов (был использован метод дифференцированного функционала плотности (DFT), функционал B3LYP в сочетании с базисом LANL2Z.) изучено четыре основных направления взаимодействия диалкилфосфита с 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазадициклогексановыми комплексами группы хрома: 1) вхождение в координационную сферу двух молекул фосфита в ионизированной

и неионизированной гидрокситаутомерной форме (схема 3, реакция 1 и схема 4, реакция 6); 2) координация диэтилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы диэтилфосфористой кислоты, атом фосфора в которой находится в пятивалентном четырехкоординированном состоянии (схема 3, реакция 2 и схема 4, реакция 7); 3) стабилизация ОН-таутомерной формы фосфита в результате его координации с металлом по  $\sigma^3$ -атому фосфора (схема 3, реакция 3 и схема 4, реакция 8); 4) окислительное внедрение металла в связь Р–Н (схема 3, реакция 4 и схема 4, реакция 9), для этого процесса рассматривался также третий вариант взаимодействия: изменение гаптовости связывания триазианового лиганда с металоцентром и диссоциация одного карбонильного лиганда из координационной сферы металла (схема 3, реакция 5).



**Схема 3.** Рассматриваемые пути взаимодействия металлокомплекса и диэтилфосфита, протекающие через диссоциацию одного или нескольких карбонильных лигандов.



**Схема 4.** Предполагаемые пути взаимодействия металлокомплекса и диэтилфосфита, протекающие с изменением характера и топологии связывания триазианового лиганда с металлоцентром.

Для комплекса молибдена наиболее выгодной является реакция окислительного внедрения нольвалентного молибдена в связь P–Н, протекающая с диссоциацией одного карбонильного лиганда и с изменением гаптовости связывания триазианового лиганда с трех до двух. Свободная энергия этой реакции составляет –34.0 кДж/моль.

Расчет свободной энергии образования модельных продуктов реакции триазиантрикарбонильного комплекса хрома дает такое же, как и для молибдена, качественное распределение термодинамически благоприятных и неблагоприятных процессов взаимодействия комплексов хрома с диэтилфосфитом.

Для комплексов вольфрама наблюдается принципиально иное, нежели для комплексов хрома или молибдена, энергетическое распределение модельных продуктов взаимодействия  $(EtO)_2P(O)H + (phtach)W(CO)_3$ . В этом случае (независимо от способа организации координационной вакансии – диссоциация монооксида углерода или гаптотропная перегруппировка триазианового лиганда) процессы образования гидридных комплексов оказываются наименее выгодными. Более того, реакции получения всех модельных гидридов отличаются положительными (в ряде случаев весьма существенными) значениями свободной энергии. Возможно, что данное обстоятельство

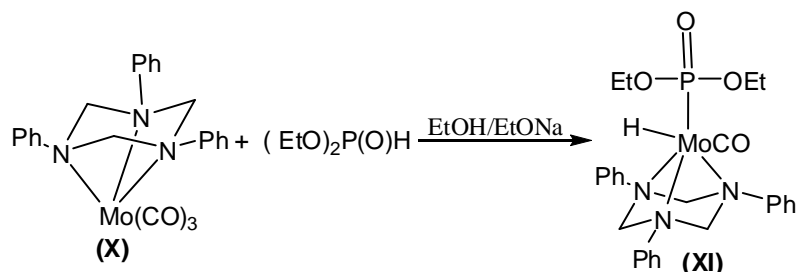


связано с низкой эффективностью перекрывания атомной орбитали водорода и d-орбиталей вольфрама. Наиболее благоприятным типом взаимодействия  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H} + (\text{phtach})\text{W}(\text{CO})_3$  является стабилизация гидрокси-таутомерной формы диэтилфосфита металлоцентром, наблюдаемая при вхождении в координационную сферу как одной, так и двух молекул диалкилфосфита.

**Таблица 2.** Теоретически рассчитанные методом B3LYP/LANL2Z свободные энергии Гиббса реакций  $\eta^3$ -[(1,3,5-трифенил)-1,3,5-триазабицикло[3.3.0]гексан]трикарбонилметаллов(0) подгруппы хрома с диэтилфосфитом.

	$\Delta G_{\text{РЕАКЦИИ}}$ , кДж/моль		
Металл	Cr	Mo	W
Реакция (1)	+29.8	+19.2	-22.8
Реакция (2)	-0.3	-4.1	+2.3
Реакция (3)	-10.8	-14.8	-11.7
Реакция (4)	-23.9	-28.0	+22.1
Реакция (5)	-41.0	-34.0	+18.2
Реакция (6)	+19.8	+14.3	-22.8
Реакция (7)	-16.3	-5.7	-2.4
Реакция (8)	-28.1	-14.8	-14.6
Реакция (9)	+8.6	+4.4	+13.5

Для экспериментальной проверки результатов квантово-химических расчетов мы осуществили взаимодействие  $\eta^3$ -[(1,3,5-трифенил)-1,3,5-триазабицикло[3.3.0]гексан]трикарбонилмолибден(0) (**X**) с диэтилфосфитом. После трехчасового кипячения из реакционной смеси было выделено соединение (**XI**), представляющее собой продукт окислительного присоединения P–H связи фосфита к металлоцентру, протекающего с вытеснением из координационной сферы металла двух карбонильных лигандов, что подтверждается данными физических методов исследования:



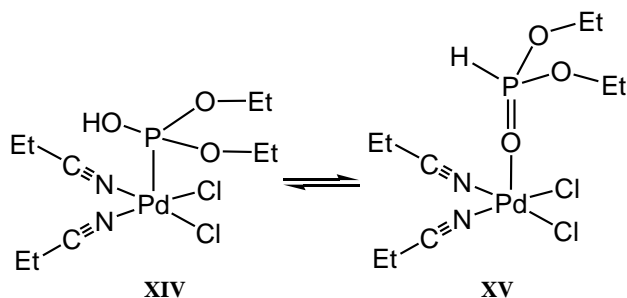
В отличие от молибденового (**X**), аналогичный вольфрамовый комплекс (**XII**) образует продукт иной структуры. При взаимодействии  $\eta^3$ -[(1,3,5-трифенил)-1,3,5-триазабицикло[3.3.0]гексан]трикарбонилвольфрама(0) с диэтилфосфористой кислотой в спирте, также происходит атака фосфорорганического соединения на металлокомплекс, приводящая, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии, к образованию фосфатного

комплекса вольфрама (**XIII**) с вытеснением триазинового лиганда из координационной сферы металла. При этом, судя по ИК-спектрам полученного соединения, связь с металлоцентром всех трех карбонильных групп сохраняется.

Комплексы ноль- и двухвалентных платины и палладия неоднократно подвергались скринингу на предмет проявления каталитической активности в реакциях гидрофосфорилирования алкенов. В литературе отмечается, что несмотря на полное отсутствие каталитической активности комплексов платины(+2) и палладия(+2) в реакции присоединения диалкилфосфитов к непредельным соединениям, комплексы платины(+2) и палладия(+2) реагируют с диалкилфосфитами с образованием продуктов, структура которых еще не выяснена. Кроме того, комплексы платины(+2) и палладия(+2) являются эффективными катализаторами замещения галогенов и трифлатов у  $sp^2$ -атома углерода. Мы предприняли теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия диалкилфосфитов с катионными комплексами платины и палладия.

С помощью метода DFT (B3LYP/LANL2Z) мы рассчитали энергетические эффекты трех потенциально возможных путей взаимодействия *цис*-бис(пропионитрил)дихлоропалладия(+2) и *цис*-бис(пропионитрил)дихлороплатины(+2) с диэтилфосфитом: 1) стабилизация ОН-таутомерной формы фосфита за счет координации с металлом  $\sigma^3$  - атома фосфора; 2) окислительное внедрение металла в связь Р–Н; 3) координация диэтилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы.

Образование продуктов координации диэтилфосфита с палладием как по атому кислорода фосфорильной группы, так и через трехкоординированный атом фосфора гидрокси-таутомерной формы диалкилфосфита кислоты имеет экзоэргичный характер. Свободные энергии составляют –27.4 и –36.1 кДж соответственно. На основании этих данных трудно однозначно выбрать наиболее вероятную структуру продукта взаимодействия диэтилфосфита с нитрильными комплексами палладия. Формальный подход позволяет предположить, что после протекания реакции в течение относительно длительного времени в системе должно установиться термодинамическое равновесие с соотношением соединений **XIV** : **XV** = 1 : 33:

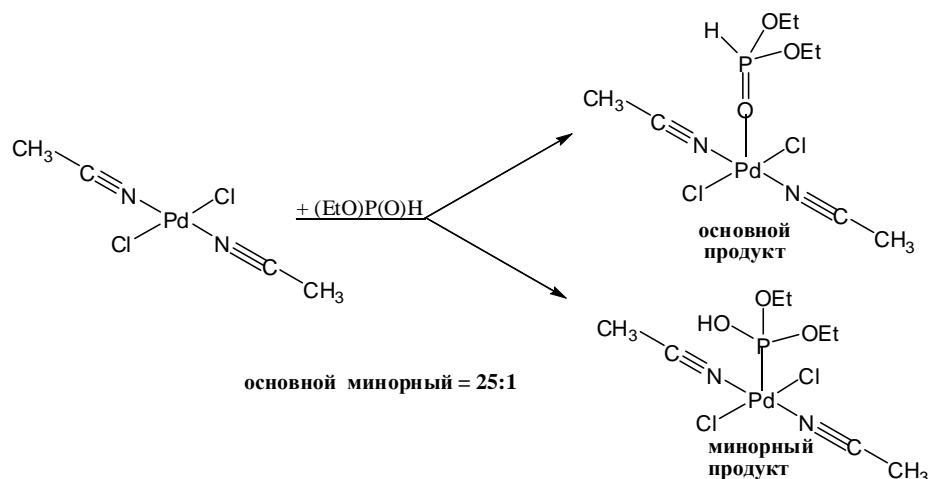


Значения свободных энергий реакций комплекса платины(+2) показывают, что термодинамическая стабильность гипотетических продуктов взаимодействия нитрильного комплекса платины с диэтилфосфитом кардинально отличается от аналогичного палладиевого комплекса. В этом случае единственным выгодным вариантом взаимодействия является окислительное внедрение двухвалентной платины в связь фосфор–водород.

**Таблица 3.** Теоретически рассчитанные методом B3LYP/LANL2Z свободные энергии Гиббса реакций бис(пропионитрил)дихлоропалладия(II) и цис-бис(пропионитрил)дихлороплатины(II) с диэтилфосфитом.

	$\Delta G_{\text{РЕАКЦИИ}}$ , кДж/моль	
	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{PtCl}_2$
Реакция (1)	-27.4	+8.3
Реакция (2)	+19.7	-25.4
Реакция (3)	-36.1	+15.2

Для проверки заключений, основанных на результатах теоретического анализа, мы изучили взаимодействие транс-бис(ацетонитрил)дихлоропалладия(II) с диэтилфосфитом в дейтерохлороформе при комнатной температуре. По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопии в реакционной смеси присутствуют два соединения: продукт стабилизации ОН-таутомерной формы фосфита за счет координации с металлом  $\sigma^3$ -атома фосфора и продукт координации диэтилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы:



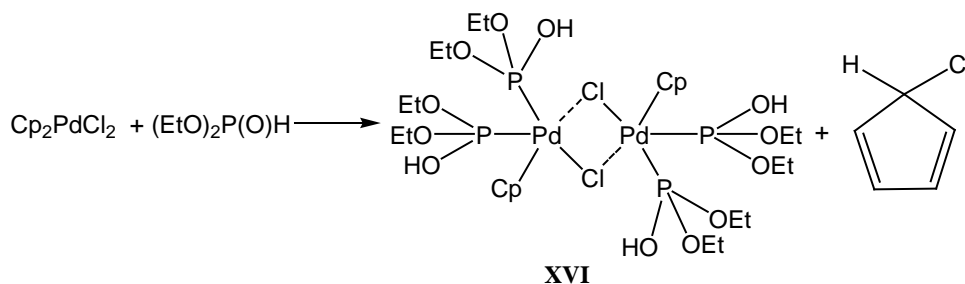
Мы предположили, что при переходе от галогеннитрильного комплекса палладия к ацетату должно происходить увеличение эффективного положительного заряда на атоме металла, что, в свою очередь, приводит к увеличению оксофильности металлоцентра и, следовательно, к увеличению выхода продукта О-координации.

В реакционной смеси, полученной при взаимодействии ацетата палладия(+2) с диэтилфосфитом, по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии в реакционной смеси присутствуют те же два продукта, но их соотношение, определенное по интенсивности сигналов в спектре, составляет 95:1.

Таким образом, увеличение эффективного положительного заряда и, соответственно, жесткости палладиевого центра приводит к увеличению доли продукта О-координации диалкилфосфита. Можно предположить, что уменьшение жесткости металлоцентра путем введения лигандов, способных к  $\pi$ -дативному взаимодействию с металлом, например, цикlopентадиенильных, может повысить долю продукта Р-координации.

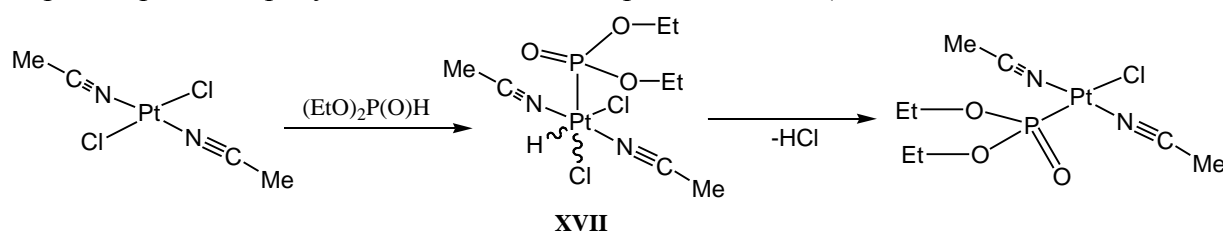
Для проверки этого предположения мы исследовали взаимодействие диэтилфосфита с дихлородициклопентадиенилпалладием(+4) при кипячении реакционной смеси в

этаноле. Был получен хлор(бис[бис(Р-диэтилфосфит)(циклопентадиенил)монохлорпалладий (+3)]) (**XVI**), вторым продуктом реакции является 5-хлороциклопента-1,3-диен:



Строение продукта **XVI** подтверждено методами ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопии, ИК-спектроскопии.

По иному, нежели с производными палладия, протекает взаимодействие диэтилфосфита с транс-бис(ацетонитрил)дихлороплатиной(+2). В этом случае согласно данным физических методов исследования в смеси присутствует продукт замещения одного из атомов галогена на фосфонатный фрагмент, образующийся за счет отщепления хлороводорода от продукта окислительного присоединения (**XVII**):



Взаимодействие циклооктадиендихлороплатины(+2) с диэтилфосфитом в тех же условиях протекает аналогичным образом. Однако, наряду с основным продуктом окислительного присоединения фрагмента Р–Н гидрофосфорильного соединения к платине, подвергающемуся затем отщеплению галогенводорода, в смеси присутствует минорный (их соотношение 15:1) продукт – О.О-диэтилциклооктаен-4-илфосфонат, образование которого может происходить в результате гидрофосфорилирования циклооктадиена.

Таким образом, исследование взаимодействия комплексов палладия(+2) и платины(+2) с диэтилфосфитом позволило зафиксировать соединения, образование которых предсказывалось на основании расчетов.

Нами была исследована каталитическая активность полученных нами палладий- и платинафосфорорганических соединений в реакции Пудовика на примере гидрофосфорилирования циклогексена; региоселективность присоединения диэтилфосфита в этом случае не требует подробного рассмотрения. Для определения каталитической активности в раствор, содержащий смесь палладиевых или платиновых комплексов диэтилфосфита, добавляли эквимольное (по отношению к суммарному содержанию диэтилфосфита) количество циклогексена, раствор кипятили 4 ч, после чего полученную реакционную смесь анализировали методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Спектральная характеристика полученных соединений приведена в табл. 4.

**Таблица 4.** Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  систем циклогексен –  $[\text{ML}_x(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$

$\text{ML}_x$	$\delta$ , м.д.	Выход О,О-диэтилциклогексилфосфоната (по данным ЯМР $^{31}\text{P}$ ), %
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	5.70 <sup>a</sup> д ( $^1J_{\text{PH}}$ 671 Гц); 9.05 <sup>a</sup> д ( $^1J_{\text{PH}}$ 695 Гц)	–
$(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$	7.95 <sup>a</sup> д ( $^1J_{\text{PH}}$ 694 Гц); 9.05 <sup>a</sup> д ( $^1J_{\text{PH}}$ 690 Гц); 65 <sup>a</sup> с; 32 <sup>b</sup> с	2
$\text{Cr}_2\text{PdCl}_2$	72,6 <sup>a</sup> с; 9.05 <sup>a</sup> д ( $^1J_{\text{PH}}$ 695 Гц); 32 <sup>b</sup> с	5
$(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PtCl}_2$	87 <sup>a</sup> с (дублет-сателлит, $^1J_{\text{PPt}}$ 3430 Гц); 32 <sup>b</sup> с	12
$(\text{COD})\text{PtCl}_2$	85 <sup>a</sup> с (дублет-сателлит, $^1J_{\text{PPt}}$ 3430 Гц); 32 <sup>b</sup> с; 48 <sup>b</sup> с	13

Примечание. <sup>a</sup> Сигналы в продуктах взаимодействия диэтилфосфита с исходными металлокомплексами. <sup>b</sup> Отнесен к О,О-диэтилциклогексилфосфонату. <sup>в</sup> Отнесен к О,О-диэтилциклоктенилфосфонату – продукту присоединения диэтилфосфита к циклооктадиеновому лиганду.

Можно видеть, что за исключением системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  все палладий- и платинафосфорорганические соединения способствуют образованию О,О-диэтилциклогексилфосфоната, что подтверждается также и данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Выход продукта гидрофосфорилирования невелик; очевидно, для образования фосфоната при взаимодействии циклогексена с металлокомплексом необходимо наличие связи металл–фосфор, поскольку в системе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ , в которой доля продукта Р-координации диэтилфосфита минимальна, образование фосфоната не регистрируется. Платиновые комплексы обеспечивают несколько большую конверсию фосфоната.

#### Основные результаты и выводы.

1. Осуществлено теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия гексакарбонилметаллов(0) группы хрома с диалкилфосфитами. Для хрома, молибдена и вольфрама, выгодными является как стабилизация металлоостовом ОН-таутомерной формы диалкилфосфита, так и процесс окислительного присоединения Р–Н связи диалкилфосфита к комплексу металла.
2. Экспериментальное изучение взаимодействия геаксакарбонилметаллов группы хрома с диэтилфосфитом показало, что строение продукта определяется средой, в которой протекает реакция: при проведении реакции без растворителя реализуется процесс окислительного присоединения Р–Н связи диалкилфосфита к комплексу металла, взаимодействие в бензоле позволяет получить продукт стабилизации металлоостовом ОН-таутомерной формы диалкилфосфита, а реакция в этиловом спирте приводит к

фосфаметаллогидридной частице – продукту атаки фосфит-аниона на углерод одной из молекул монооксида углерода, координированной с атомом металла.

3. Все полученные фосфаметаллорганические соединения обладают каталитической активностью в реакциях гидрофосфорилирования непредельных субстратов.
4. При замене в координационной сфере металла трех молекул монооксида углерода на тридентатный хелатирующий лиганд 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазаацетоксигексан (триазиан) для хрома и молибдена выгодным становится процесс окислительного присоединения Р–Н связи диалкилфосфита к комплексу металла, протекающий как путем диссоциации двух молекул монооксида углерода из координационной сферы металла, так и посредством диссоциации одной молекулы монооксида углерода из координационной сферы металла и гаптотропную перегруппировку триазианового лиганда.
5. Введение к атому металла вместо трех молекул монооксида углерода тридентатного хелатирующего лиганда – 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазаацетоксигексана (триазиана) для комплекса вольфрама делает благоприятной координацию с металлоостовом диалкилфосфита в ОН-таутомерной форме. Наиболее выгодным оказался процесс стабилизации металлоостовом сразу двух молекул диалкилфосфита в ОН-таутомерной форме вне зависимости от пути протекания реакции – диссоциации двух молекул монооксида углерода из координационной сферы металла или через гаптотропную перегруппировку триазианового лиганда.
6. Теоретическое изучение взаимодействия цис-бис(пропионитрил)дихлоропалладия(II) с диалкилфосфитом показывает, что выгодными являются два направления реакции: процесс координации диалкилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы и координация с металлом диалкилфосфита в ОН-таутомерной форме.
7. В результате экспериментального изучения взаимодействия диалкилфосфита с рядом комплексов Pd(II) и Pd(IV) установлено, что строение продукта зависит от эффективного положительного заряда на атоме палладия - по мере его увеличения растет доля продукта координации диалкилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы.
8. По результатам и теоретических, и экспериментальных исследований единственно выгодным путем протекания реакции между комплексами платины(II) и диалкилфосфитами является процесс окислительного присоединения Р–Н связи диалкилфосфита к комплексу металла, сопровождающийся последующим быстрым выбросом галогенводорода.
9. Установлена каталитическая активность всех полученных комплексов палладия и платины в реакции фосфорилирования циклогексена, однако возможность препаративного каталитического гидрофосфорилирования алкена, сдерживается их невысокой активностью катализаторов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.**

**Статьи:**

1. А.И. Курамшин, А.А. Николаев, Р.А. Черкасов Взаимодействие диалкилфосфитов с гексакарбонилмолибденом(0) и -вольфрамом(0). Строение интермедиатов каталитического фосфорилирования алкенов // Журн. орг. хим. - 2004. - Т. 40. вып. 12. - С. 1794-1800.
2. A.I. Kuramshin, A.A. Nikolaev, R.A. Cherkasov Regio- and stereoselective hydrophosphorylation of the phenylacetylene. // *Mendeleev Comm.* 2005. V. 4. P. 155 – 156.
3. A.I. Kuramshin, A.A. Nikolaev, R.A. Cherkasov The interaction of the sodium diethylphosphite with the carbon of the chromium group metals hexacarbonylmetals' carbonyl group. // *Mendeleev Comm.* 2005. V. 5. P. 210 – 211.

**Тезисы докладов на конференциях:**

4. А.А. Николаев, С.В. Борисоглебский, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Взаимодействие диалкилфосфитов с комплексами металлов VI и VIII групп // Тез докл. II Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» - Казань, 2001. – С.68.
5. А.А. Николаев, С.В. Борисоглебский, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Получение фосфаметаллоорганических каталитически активных интермедиатов в реакции диалкилфосфитов с комплексами металлов VI и VIII групп // Тез. докл. V Научной школы-конференции молодых ученых по органической химии - Екатеринбург, 2002. – С. 323.
6. A.I. Kuramshin, R.A. Cherkasov, S.V. Borysoglebski, A.A. Nikolaev The Activation of the Aromatic and Unsaturated Organic Substrates towards the nucleophilic attack via the catalytic Activation with the Transition Metal's Complexes // *Abst. of the Third Youth School-Conference on Organic Synthesis (YSCOS – 3) "Organic Synthesis in the New Century"* - Saint-Petersburg, 2002. –P. 298.
7. A.I. Kuramshin, S.V. Borisoglebsky, A.A. Nikolaev, R.A. Cherkasov The widening of the Pudovik and Arbuzov reactions' synthetic potential with the help of organometallic compounds usage. // *Abst. of 13<sup>th</sup> International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds & 4<sup>th</sup> International Symposium on chemistry and application of organic phosphorus, sulfur and silicon compound "St.-Petersburg Meetings"* - St. Petersburg, 2002. – P. 52.
8. A.A. Nikolaev, S.V. Borysoglebski, A.I. Kuramshin, R.A. Cherkasov The organometallic catalysts for the halogen-alkenes' and -arenes hydrophosphorylation // *Abst. of Int. Conf. "New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-st Century"* - Nizhny Novgorod, 2002. – P. 85.
9. A.I. Kuramshin, A.A. Nikolaev, R.A. Cherkasov The Arbusov and Pudovik reactions under the organometallic catalysis. The theoretic study. // *Abst. of I-st International Conf. "Highly-Organized Catalytic Systems"* - Chernogolovka, 2002. – P. 87.

10. A.A. Nikolaev, S.V. Borisoglebsky, A.I. Kuramshin, R.A. Cherkasov The study of the dehalogenphosphorilation catalysed with the tungsten and platinum complexes // Abstr. of Mark Vol'pin (1923-1996) Memorial International Symposium "Modern trends in organometallic and catalytic chemistry" - Moscow, 2003. – P. 98.
11. A.I. Kuramshin, E.A. Kuramshina, I.V. Pavlova, I.S. Matveeva, A.N. Zaikov, A.A. Nikolaev, E.V. Asafieva, R.A. Cherkasov The intracoordination phosphorylation of organometallic compounds / // Abstr. of Mark Vol'pin (1923-1996) Memorial International Symposium "Modern trends in organometallic and catalytic chemistry" – Moscow, 2003. – P. 48.
12. А.А. Николаев, С.В. Борисоглебский, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Дегалогенфосфорилирование винил- и фенилгалогенидов в присутствии металлокомплексов. Проблема механизма // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии - Казань, 2003. – Т. 1. С.485.
13. А.А. Николаев, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Взаимодействие комплексов металлов подгруппы хрома с диалкилфосфитами // Тез. докл. VII Молодежной научной школы-конференции по органической химии - Екатеринбург, 2004. – С. 178.
14. А.А. Николаев, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия комплексов молибдена(0) и вольфрама(0) с диалкилфосфитами // Тез докл. IV Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века - Казань, 2004. – С. 59.
15. A.A. Nikolaev, A.I. Kuramshin, R.A. Cherkasov The theoretical and preparative aspects of the dialkylphosphites' interaction // Abstr. of International Conference Dedicated to 50<sup>th</sup> Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Sciences "Modern trends in organoelement and polymer chemistry" - Moscow, Russia, 2004. – P. 128.
16. A.I. Kuramshin, E.A. Kuramshina, A.A. Nikolaev, E.V. Asafieva, I.V. Pavlova, J.A. Sokolov, R.A. Cherkasov The way to produce the functionalized phosphonates via the hydroxyphosphorylation in the metals' coordination sphere // Abstr. of International Conference Dedicated to 50<sup>th</sup> Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Sciences "Modern trends in organoelement and polymer chemistry" - Moscow, Russia, 2004. – P.P48.
17. Николаев А.А. Реакции Пудовика и Арбузова в присутствии металлокомплексных катализаторов металлов VI и VIII групп. // Сборник тезисов итоговой конференции Республиканского конкурса научных работ среди студентов на соискание премии имени Н.И. Лобачевского - Казань, 2004, Т.1., С.36-37. (80%)
18. R.A. Cherkasov, A.A. Nikolaev, A.I. Kuramshin Theoretical and experimental study of the dialkylphosphites reaction with molybdenum(0) and tungsten complexes // Abstr. of 16<sup>th</sup> International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2004) - Birmingham, UK, 2004. - P. 92.



19. A.I. Kuramshin, A.A. Nikolaev, R.A. Cherkasov The theoretical and preparative aspects of the unsaturated molecules' hydrophosphorylation catalyzed by transition metals' carbonyls // Abstr. of 14<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-14) - Munich, Germany, 2004. – P. 314.
20. М.В. Бублик, А.А. Николаев, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Фосфорилирование тетрахлорэтилена с использованием фосфаметаллоорганических соединений // Тез. докл. V научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» - Казань, 2005. – С. 18.
21. А.А. Николаев, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Каталитическое гидрофосфорилирование фенилацетилена // Тез. докл. V научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» - Казань, 2005. – С. 65.
22. А.А. Николаев, М.В. Бублик, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Введение фосфорильной группы в непредельные органические соединения с использованием комплексов металлов VI Б группы // Тез. докл. VIII молодежной научной школы-конференции по органической химии - Казань, 2005. – С.110.
23. A.I. Kuramshin, I.V. Pavlova, A.A. Nikolaev, E.V. Asafieva, R.A. Cherkasov The inner-coordination regioselective synthesis of the unsaturated functionalized phosphonates // Abstr. of XIV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds (ICCP - 14) - Казань, 2005. – P. OP7.
24. M.V. Bublik, A.A. Nikolaev, A.I. Kuramshin, R.A. Cherkasov Phosphorylation of the tetrachloralkenes via the phosphoorganometallic formation / // Abstr. of XIV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds (ICCP - 14) - Казань, 2005. – P. P30.
25. Nikolaev, A.A. The catalytic hydrophosphorylation of the phenylacetylene / A.A.Nikolaev, A.I.Kuramshin, R.A.Cherkasov // Abstr. of XIV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds (ICCP - 14) - Казань, 2005. – P. P102. (75%)
26. A.I. Kuramshin, E.A. Kuramshina, I.V. Pavlova, A.A. Nikolaev, E.V. Asafieva, Ju.A. Sokolov, R.A. Cherkasov The inner-coordination P–C bond generation. The way to the functionalized unsaturated phosphonates // Abstr. of Intern. Conf. “From molecules towards materials” (IV Razuvaev Lectures), Нижний Новгород, 2005. – P. O28.
27. А.А. Николаев, М.В. Бублик, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Исследование механизмов каталитического гидрофосфорилирования алкенов, алкинов и пергалогеналкенов // Тез. докл. 4-й Международной конференции молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования» - Санкт-Петербург, 2005. - С. 367-368.
28. А.А. Николаев, М.В. Бублик, А.Н. Хамматуллин, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Превращения комплексов переходных металлов в процессах фосфорилировании олефинов и алкинов // Тез. Докл. 1-ой Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» - Москва, 2006. – С. 35.

29. М.В. Бублик, А.А. Николаев, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Взаимодействие непредельных соединений с диалкилфосфористой кислотой в присутствии органических производных молибдена и вольфрама // Тез. докл. VI научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» - Казань, 2006. - С. 22.
30. А.Н. Хамматуллин, А.А. Николаев, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Стабилизация гидроксо-таутомерной формы диалкилфосфита в координационной сфере комплексов палладия // Тез. докл. VI научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» - Казань, 2006. - С. 117.
31. A.I. Kuramshin, A.A. Nikolaev, E.V. Asafieva, S.Z. Vatsadze, R.A. Cherkasov The inner sphere hydrophosphorylation of the unsaturated compounds. Theoretical and experimental investigation // Abstracts International Conference on Organic Chemistry "Organic chemistry since Butlerov and Beilstein until present" - Санкт-Петербург, 2006. - С. 134-136.
32. A.A. Nikolaev, M.V. Bublik, A.N. Khammatullin, A.I. Kuramshin, R.A. Cherkasov The hydrophosphorylation of the double and triple carbon-carbon bonds via VI<sup>TH</sup> and VIII<sup>TH</sup> group metal complexes // Abstracts International Conference on Organic Chemistry "Organic chemistry since Butlerov and Beilstein until present" - Санкт-Петербург, 2006. - С. 538-539.
33. А.А. Николаев, А.Н. Хамматуллин, М.В. Бублик, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Исследование взаимодействия диалкилфосфористых кислот с комплексами металлов VI и VIII групп // Тез. докл. IX молодежной научной школы-конференции по органической химии - Москва, 2006. - С. 265.
34. А.А. Николаев Каталитическое фосфорилирование алкенов // Материалы XIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007» - Москва, 2007. - С. 329-330.
35. М.В. Бублик, А.А. Николаев, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Взаимодействие диалкилфосфитов с  $\eta^3$  - [(1,3,5-фенил)-1,3,5-триазабициклогексан]трикарбонилметаллами группы хрома // Тез. докл. VII научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» - Казань, 2007. - С. 26.
36. А.А. Николаев, М.В. Бублик, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов Изучение каталитической системы диалкилфосфит/непредельный субстрат/гексакарбонилметалл(0) // Тез. докл. VII научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» - Казань, 2007. - С. 92.

37. А.И. Курамшин, А.А. Николаев, Е.В. Асафьева, Р.А. Черкасов Теоретическое и экспериментальное исследование металлоорганических производных с сопряженными лигандами. // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 2007. – Т.1. С. 294.
38. A.A. Nikolaev, A.N. Khammatullin, M.V. Bublik, E.V. Asafieva, A.I. Kuramshin, R.A. Cherkasov The interaction of the 6 and 10 groups' complexes with the dialkylphosphoric acids. // Abstr. of XV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds (ICCPС - 15), Санкт-Петербург, 2008. – P. 65.